

7

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-231210
 (43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
 B01D 61/14
 C30B 29/02
 C30B 33/00
 // B01J 21/18
 D01F 9/127

(21)Application number : 07-311821

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 30.11.1995

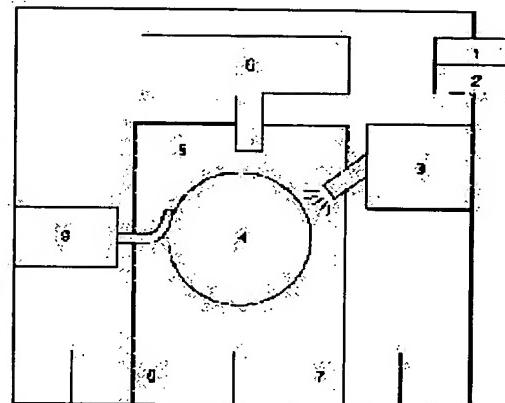
(72)Inventor : HIURA HIDEFUMI
EBUSON TOOMASU

(54) METHOD FOR PURIFYING CARBON NANOTUBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain good quality carbon nanotubes which are uniform in molecular weight, size and electric conductivity by utilizing techniques such as column chromatography, ultracentrifugal separation, ultrasonic disintegration and membrane separation, and also employing a surfactant.

CONSTITUTION: In this method, a crude product contg. carbon nanotubes is dispersed into a solution by adding a surfactant to the solution and using an ultrasonic wave and the resultant solution is allowed to pass through a chromatographic column. Accordingly, the carbon nanotubes can be separated from nanoparticles by the difference in development rate in the column between the nanotubes and the nanoparticles due to the differences in molecular weight and shape between them. Then, the separated carbon nanotubes are scattered on a rotary drum and charged by irradiating them with an electron beam or showering a corona discharge on them and, thereafter, the rotary drum is rotated to remove uncharged metal type nanotubes from the drum. Thus, the carbon nanotubes can be separated into the metal type nanotubes and insulator type nanotubes.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2735055

[Date of registration] 09.01.1998

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-231210

(43)公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 31/02	101		C 01 B 31/02	101Z
B 01 D 61/14	500		B 01 D 61/14	500
C 30 B 29/02		7202-4G	C 30 B 29/02	
		33/00		33/00
// B 01 J 21/18		7202-4G	B 01 J 21/18	M

審査請求 有 請求項の数 4 OL (全 7 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平7-311821
(62)分割の表示 特願平5-14387の分割
(22)出願日 平成5年(1993)2月1日

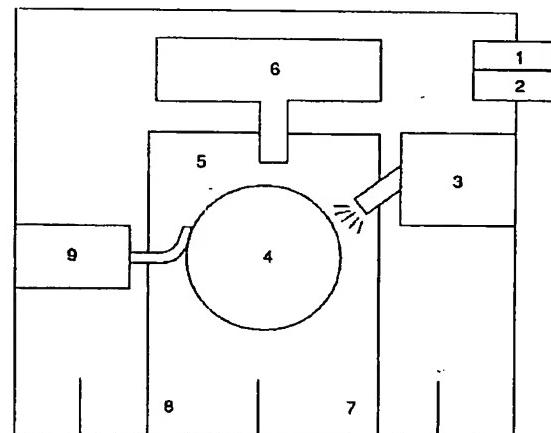
(71)出願人 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号
(72)発明者 日浦 英文
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 エプソン トマス
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 カーボン・ナノチューブの精製方法

(57)【要約】

【目的】 分子量、大きさおよび電気伝導度に関して均一であるカーボン・ナノチューブを分離精製する。

【構成】 カラム・クロマトグラフィ、超遠心分離、超音波粉碎などによりカーボンナノチューブを他の炭素物質から分離し、分離したカーボン・ナノチューブを回転ドラムにばらまき、電子ビームの照射またはコロナ放電シャワーを浴びせてカーボン・ナノチューブを帯電させ、回転ドラムを回転させることにより帶電しなかった金属タイプのカーボン・ナノチューブを回転ドラムから除き、それによって金属タイプのカーボンナノチューブと絶縁タイプのカーボン・ナノチューブとに分離する。



- 1.排気装置
- 2.ガス導入装置
- 3.電子ビームまたはコロナ放電装置
- 4.回転ドラム
- 5.可動部分の制御装置
- 6.試料室
- 7.分離試料受け入れ室1
- 8.分離試料受け入れ室2
- 9.試料落とし

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボン・ナノチューブを含む粗生成物を溶媒中に超音波を用いて分散させ、その溶液をクロマトグラフィ用カラムに通すことによりナノチューブとナノ粒子以外の炭素物質を分離し、さらに、ナノチューブとナノ粒子の分子量、形状の差によるカラム中での展開速度の相違により、カラム・クロマトグラフィを用いてカーボン・ナノチューブを分離し、分離された前記カーボン・ナノチューブを、回転ドラムにばらまき、電子ビームの照射またはコロナ放電シャワーを浴びせることによりカーボン・ナノチューブと帶電させ、回転ドラムを回転させることにより、帶電しなかった金属タイプのカーボン・ナノチューブを回転ドラムから除くことにより金属タイプのカーボンナノチューブと絶縁タイプのカーボン・ナノチューブとに分離することを特徴とするカーボン・ナノチューブの精製方法。

【請求項2】 カーボン・ナノチューブを含む粗生成物を溶媒中に超音波を用いて分散させ、その溶液をマイクロメートルからナノメートルオーダーの所望の孔径を有する膜でろ過することによりカーボン・ナノチューブを分離し、分離された前記カーボン・ナノチューブを、回転ドラムにばらまき、電子ビームの照射またはコロナ放電シャワーを浴びせることによりカーボン・ナノチューブを帶電させ、回転ドラムを回転させることにより、帶電しなかった金属タイプのカーボン・ナノチューブを回転ドラムから除くことにより金属タイプのカーボンナノチューブと絶縁タイプのカーボン・ナノチューブとに分離することを特徴とするカーボン・ナノチューブの精製方法。

【請求項3】 カーボン・ナノチューブを含む粗生成物を溶媒中に超音波を用いて分散させ、その溶液から遠心分離機を用いてカーボンナノチューブを分離し、分離された前記カーボン・ナノチューブを、回転ドラムにばらまき、電子ビームの照射またはコロナ放電シャワーを浴びせることによりカーボン・ナノチューブを帶電させ、回転ドラムを回転させることにより、帶電しなかった金属タイプのカーボン・ナノチューブを回転ドラムから除くことにより金属タイプのカーボンナノチューブと絶縁タイプのカーボン・ナノチューブとに分離することを特徴とするカーボン・ナノチューブの精製方法。

【請求項4】 請求項1乃至3記載のカーボン・ナノチューブの精製方法において、カーボンナノチューブを含む粗生成物を溶媒中に超音波を用いて分散させる際に、界面活性剤を添加することを特徴とするカーボンナノチューブの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラム・クロマトグラフィ、超遠心分離、超音波粉碎、膜分離などの技術、ならびに界面活性剤の利用により、ナノチューブのサイズ分布を狭域化して、カーボンナノチューブを含む粗生成物からカーボン・ナノチューブを精製および分離し、分離された前記カーボン・ナノチューブを、回転ドラムにばらまき、電子ビームの照射またはコロナ放電シャワーを浴びせることによりカーボン・ナノチューブを帶電させ、回転ドラムを回転させることにより、帶電しなかった金属タイプのカーボン・ナノチューブを回転ドラムから除き、それによって金属タイプのカーボンナ

離し、さらに分離したカーボン・ナノチューブを金属タイプのカーボン・ナノチューブと絶縁タイプのカーボン・ナノチューブとに分離するナノチューブの精製法に関する。本発明はカーボン・ナノチューブという新規の物質を工業的、特に電気産業分野のために製造し、使用する上で有効である。

【0002】

【従来の技術】カーボン・ナノチューブは1991年(Nature, 354; 56-58, 1991)に発見されて以来、1次元細線、触媒など種々の潜在的な応用が期待される新しい材料として世界中の注目を浴びている。最近、我々はカーボン・ナノチューブを大量に合成できる製造方法(特願平4-172242号)について報告している。

【0003】不活性ガスで満たされた容器の中で炭素アーチ放電を起こさせると、C, C₂, C₃などの炭素種を含んだプラズマが発生する。これら小さな炭素種は次第に凝縮し、煤、フラーレン、ナノチューブ、ナノ粒子、さらに高密度の固体の炭素物質などのより大きい構造に成長していく。我々は既に、ナノチューブの収率が、それらを生成させる反応容器内の不活性ガスの圧力に決定的に依存することを明らかにしている。不活性ガスの圧力が500から2500torrの範囲にある場合、ナノチューブの収率は最も高くなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、最適条件下でも、ナノ粒子はナノチューブとともに生成してしまい、時には、ガラス状炭素やアモルファス炭素などの他の炭素物質を同時に生成する。従って、ナノチューブを利用するためには、合成後にこれらのナノチューブ以外の炭素物質を分離する必要がある。

【0005】現在までのところ、ナノチューブをナノ粒子、他の炭素物質から分離する方法は報告されていない。また電気伝導度に関して均一なカーボン・ナノチューブも今までのところ精製されていない。

【0006】そこで本発明は、分子量、大きさおよび電気伝導度に関して均一である良質のナノチューブ材料を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、カラムクロマトグラフィー、超遠心分離、超音波粉碎、膜分離などの技術、ならびに界面活性剤の利用により、ナノチューブのサイズ分布を狭域化して、カーボンナノチューブを含む粗生成物からカーボン・ナノチューブを精製および分離し、分離された前記カーボン・ナノチューブを、回転ドラムにばらまき、電子ビームの照射またはコロナ放電シャワーを浴びせることによりカーボン・ナノチューブを帶電させ、回転ドラムを回転させることにより、帶電しなかった金属タイプのカーボン・ナノチューブを回転ドラムから除き、それによって金属タイプのカーボンナ

ノチューブと絶縁タイプのカーボン・ナノチューブとに分離することを特徴とするカーボン・ナノチューブの精製方法である。

【0008】はじめに、カーボン・ナノチューブを含む粗生成物からカーボン・ナノチューブを分離する方法について説明する。

【0009】合成されたナノチューブを含む粗生成物を原子間力顕微鏡(AFM)で観測すると、ナノチューブだけが密に詰まった束状纖維部分、ナノ粒子、ガラス状炭素やアモルファス炭素などの無定型炭素から構成されていることが分かる。ナノチューブの束状纖維構造は、微細であることと比較的強固であるため、通常の力学的粉碎では破壊できない。束状纖維構造の破壊には超音波粉碎が有効である。超音波の周波数を28kHz、45kHz、100kHzの3種類組み合わせて使用することにより、ナノチューブの束状纖維構造を完全に粉碎することが可能である(この事実は、AFMの観察から明らかになった)。溶媒中に超音波で分散させた場合、ナノチューブおよびナノ粒子以外の炭素物質は、界面活性剤を使用してもしなくとも、濾過のみでナノチューブおよびナノ粒子から分離することが可能である。ナノチューブの精製において、界面活性剤は次の段階で特別な働きをする。界面活性剤を使用するとナノチューブおよびナノ粒子を溶媒中に完全に分散させること、すなわち溶媒和させることができるとなる。もし、界面活性剤を添加しないと、ナノチューブ(およびナノ粒子)は、超音波の供給を一旦止めてしまうと同時に凝縮を始めてしまう。従って、界面活性剤の使用は、ナノチューブの可溶化に不可欠である。

【0010】さらに、カラム・クロマトグラフィ法により、ナノ粒子からナノチューブ分離することが可能である。この方法の中でも、物質をその大きさの相違により分離するサイズ排除カラム・クロマトグラフィ法が特に有効である。一般にサイズ排除カラム・クロマトグラフィ法は、タンパク質、核酸や糖類などの生体高分子の分離に用いられる。本発明は炭素のみで構成される超微結晶(ただし、分子量的には巨大)であるナノチューブの精製にこの方法を適用する。

【0011】また、濃度勾配超遠心分離による方法は、ナノチューブ、ナノ粒子、他の炭素物質がそれぞれ異なる形状、大きさおよび比重を持つことを利用し、それぞれを分離する。透過型電子顕微鏡(TEM)およびAFMによって観察を行うと、ナノチューブはアスペクト比の大きな針状構造、ナノ粒子は球状構造、ガラス状炭素、アモルファス炭素は無定型構造と直流アーク放電法で合成される粗生成物の各成分は全く異なる形状と大きさを有することが認められ、また、それぞれの構造の相違に由来して比重も異なる(ナノ粒子の比重>ナノチューブの比重>無定型炭素の比重≈1.7g·cm⁻³)。これらの実験事実に基づき、ナノチューブをナ

ノ粒子、無定型炭素から分離することに超遠心を応用することを考案し、その有効性を実証した。さらに、分離されたナノチューブの超遠心分離を何度も繰り返すことにより、ナノチューブ自体をその大きさによって分離することも可能である。

【0012】理論的な研究によると、カーボン・ナノチューブはその直径および螺旋度に応じて、金属もしくは絶縁体(バンドギャップの大きい半導体)になる(Phys. Rev. Letters 68, 1579-1581, 1992)。それで我々は、ナノチューブの電気的性質に基づくナノチューブ分離の技術を発明した。この方法は金属タイプと絶縁体タイプのナノチューブの帶電の仕方の違いを利用している。すなわち、ナノチューブを含むサンプルを回転ドラムに乗せ、それに電子ビームを照射、もしくはコロナ放電シャワーを浴びせ、サンプルが帶電できる条件にする。このドラムを回転させると、金属タイプのナノチューブは帶電できないのでドラムから滑り落ちる。絶縁体タイプのナノチューブは帶電した状態があるのでドラムに静電力で引きつけられ、ドラムの回転で滑り落ちることはない。従って、この方法は金属タイプのナノチューブと絶縁体タイプのナノチューブを分離する上で非常に有効である。

【0013】さらに、均一性の高い、良質のナノチューブを得ることは、ナノチューブを工業的に利用する上で必要不可欠なことである。前述の分離方法を組み合わせることにより、分子量、大きさ、電気伝導性に関して均一である良質のナノチューブを得ることが可能となる。従って、本発明の工業的利用価格は非常に大きい。

【0014】

【実施例】はじめに、カーボン・ナノチューブを含む粗生成物からカーボン・ナノチューブを分離する方法(1~4)について説明する。

【0015】1) カラム・クロマトグラフィ法によるナノチューブの分離精製

クロマトグラフィ用カラムにSephadex C1 (Pharmacia社製)クロマトグラフィ・ゲルをエタノールとともに充填する。ナノチューブとナノ粒子を含む試料をエタノール中で超音波分散により懸濁させ、その懸濁溶液をカラムに通す。その時、ナノチューブとナノ粒子以外の炭素物質はゲル上部に残り、ナノチューブとナノ粒子ときれいに分散できる。ナノチューブとナノ粒子は展開液とともにゲル中に展開する。そして、分子量、形状に由来する展開速度の相違により、ナノチューブはナノ粒子から分離される。さらに、この方法を用いることにより、分子量の異なるナノチューブを分離することができる。結果の一部を表1に示す。また、東ソー製のTSKgelセルロースCWまたはメタノール、アセトンなどをゲル濾過クロマトグラフィの充填剤として用い、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)などの界面活性剤を展開液として用いても、上記と同様に

ナノチューブの分離を行うことが出来る。

【0016】

* 【表1】

*
表 1

ナノチューブとナノ粒子のカラム・クロマトグラフィによる分離の一例

展開時間の区分(分)	区分に含まれる炭素物質	分子量
0~30	分子量の大きいナノチューブ	10 ⁸ 以上
30~60	分子量の比較的小さいナノチューブ	10 ⁸ 以下
60~90	分子量の比較的大きいナノ粒子	10 ⁷ 以上
90 以上	分子量の比較的小さいナノ粒子	10 ⁶ 以下

【0017】2) 超音波粉碎、分離膜を用いたナノチューブの分離精製

ナノチューブ・ナノ粒子を含む試料をエタノールに懸濁させ、超音波粉碎する。ナノチューブ・ナノ粒子以外の比較的粒子径の大きな炭素物質はガラスフィルター(孔径 1.0 μm)で予備的に分離する。次に、得られたナノチューブ・ナノ粒子のエタノール溶液はメンブランフィルター(Milipore社製)に通す。この時、まず、ボアサイズ(孔径)が 8 μm のフィルターを用いてナノチューブ・ナノ粒子の膜分離を行い、その後、濾過された溶液を順次ボアサイズが 3 μm、1. 2 μm、0. 45 μm、0. 22 μm のフィルターで濾過していく。この一連の膜分離に基づく濾過操作により、ナノチ

※ ューブ(サブ μm から十数 μm) とナノ粒子(直径数 nm から数十 nm) を選択的に分離することが可能である。各々の操作で分離膜上に残ったナノチューブ、ナノ粒子について、表2に記す。さらに、長さの短いナノチューブと長いナノチューブも分離できる。一連の濾過操作に用いるフィルターのボアサイズの間隔を細かくすることにより、より選択的な分離も可能である。

【0018】フィルターとしては、ミクロフィルター(富士フィルム社製)、メンブランフィルター(東洋社製)等を用いることができる。

【0019】

【表2】

ナノチューブの分離膜による分離の一例

分離膜の孔径(μm)	分離される炭素固体	長さ(μm)
8. 0	ナノチューブ	5 以上
3. 0	ナノチューブ	2~5
1. 2	ナノチューブ	1~2
0. 45	ナノチューブ	0. 5~1
0. 22	ナノチューブ	0. 5 以下
0. 22 μm の分離膜を通り抜けた溶液	ナノ粒子	0. 1 以下

【0020】3) 超遠心分離によるナノチューブの分離
まず、水にナノチューブ・ナノ粒子を含む試料を懸濁させる。この時、ナノチューブ・ナノ粒子以外の比較的粒子径が大きい炭素物質をガラスフィルターで取り除いて

おく。遠心管に密度勾配をつけたショ糖水溶液もしくは塩化セシウム水溶液を入れ、その上に試料水溶液を乗せる。この遠心管を遠心分離機に入れ、遠心を行う。超遠心は回転数 500 rpm (毎分 500 回転) から 500

00 rpm、遠心時間は30分から96時間の間で行った。分離された区画部分はピペットで慎重に採取する方法、もしくは遠心管内部を液体窒素で冷却凍結させ輪切りにして分離する方法で、遠心管から試料を取り出した。例えば、低速(500 rpm)、短時間(30分)の超遠心で、まず、ナノチューブ、ナノ粒子以外の炭素物質を取り除き、次に、中速(1000 rpm)の超遠*

表3-1

ナノチューブの超遠心による分離結果の例1
(超遠心回転数: 500 rpm、超遠心時間: 30分)

分取区分	分取される炭素物質
遠心管の底	無定形炭素
遠心管の底より上部上澄み液	ナノチューブ、ナノ粒子

【0022】

※※【表4】

表3-2

ナノチューブの超遠心による分離結果の例2
(超遠心回転数: 1000 rpm、超遠心時間: 30分)

分取区分	分取される炭素物質	サイズ: 直径と長さ
遠心管の底	ナノチューブ	5 μm、10 nm以上
遠心管の底～上部1 cmの部分	ナノチューブ	5 μm、10 nm以下
上部1 cm以上の上澄み部分	ナノ粒子	20 nm(粒子径)以下

【0023】4) 界面活性剤を用いたナノチューブの分離精製

アーク放電で得られるナノチューブ、ナノ粒子を含む生成物は、一般に知られているどの溶媒にも全く溶解しない。この性質はナノチューブの分離精製を困難なものにしている。しかし、溶媒に界面活性剤を添加することにより、溶媒に対してナノチューブ、ナノ粒子を可溶化することが可能である。この可溶化はナノチューブもしくはナノ粒子と界面活性剤分子がミセルを形成することにより、親溶媒コロイドとして溶媒中に分散することができることに基づいている。この界面活性剤によるナノチューブの可溶化を利用して、ナノチューブをナノ粒子や他の炭素物質との分離を行う。例を挙げると、水では界面活性剤としてドデシルスルホン酸ナトリウム(SDS)が利用できる。水1000 cm³に対して、ナノチューブを含む試料を100 mgを入れ、SDSを2×10⁻²モル(約5.77 g)を添加し、超音波粉碎を施す。ナノチューブとナノチューブ以外の粒子径の比較的

大きな炭素物質をガラスフィルターで除去することにより、試料は親水コロイドとして水に完全に溶ける。SDS、トリニオクチルフォスファシンオキシド、アルキルベンゼンスルフォン酸ナトリウム、2-スルホコハク酸ジアルキルアミド、アルキルトリメチルアンモニウムハライド、アルキルポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸多価アルコールエステル、p-アルキルフェニルポリオキシエチレンエーテルなどの適当な界面活性剤を選択すれば、他の溶媒でもナノチューブを可溶化できる。

【0024】また、ポリビニルアルコールなどの高分子液体は、それ自身が界面活性剤としての性質を持つ。従って、高分子液体中に、他の界面活性剤を添加することなく、ナノチューブ、ナノ粒子をコロイドとして分散させることが可能である。

【0025】上記(1)～(4)の方法により分離されたカーボン・ナノチューブから、電気伝導性に関して均一なナノチューブを得る本発明の一実施例を図面を用いて説明する。

【0026】(ナノチューブの電気的特性による分離精製) 静電分離に用いる装置は自作した。この装置は、図1に示すように排気装置1、ガス導入装置2、電子ビームまたはコロナ放電装置3、回転ドラム4とその周辺部品、およびそれら可動部分の制御装置5、試料室6、分離試料受け入れ室7、8で構成される。分離するサンプルは予備的に高温、高真空中で脱気乾燥する。そのサンプルを試料室6に入れ、回転ドラム4上に均一にばらまく。そして、試料に電子ビームの照射またはコロナ放電シャワーを浴びせ、ドラム4を回転させる。この時、金属タイプのナノチューブは帶電していないので90°回

10

表4
【表5】

* 転させたところで真下の試料受け入れ室に滑り落ちてゆく。一方、絶縁体タイプのナノチューブは帶電しているので、ドラムに静電引力で引きつけられ滑り落ちない。絶縁タイプのナノチューブはドラムが270°回転したところで試料を落とす。分離されたナノチューブ各自について上記操作を順次繰り返すと、より電気伝導度に関して分離度の高いナノチューブが得られる。表4に分離されたナノチューブの電気伝導度を示す。

【0027】

静電分離装置で分離されたナノチューブの電気伝導度

ナノチューブの種類	電気伝導度 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
金属タイプ	約 $1 * 10^2$
金属タイプ (5サイクル)	約 $1 * 10^3$
金属タイプ (10サイクル)	約 $5 * 10^3$
絶縁体タイプ	約 $1 * 10^{-1}$
絶縁体タイプ (5サイクル)	約 $1 * 10^{-3}$
絶縁体タイプ (10サイクル)	約 $1 * 10^{-6}$

【0028】上記1)、2)、3)、4)の精製法を用いてナノチューブを大きさと分子量に関して分離精製を行った後、本発明のナノチューブの電気的性質を用いた方法で精製分離を行えば、大きさと分子量に関して均一な絶縁タイプもしくは金属タイプのナノチューブを得ることができる。

【0029】

【発明の効果】本発明により、分子量、大きさおよび電気伝導度に関して均一である良質のカーボン・ナノチューブを分離精製することができる。

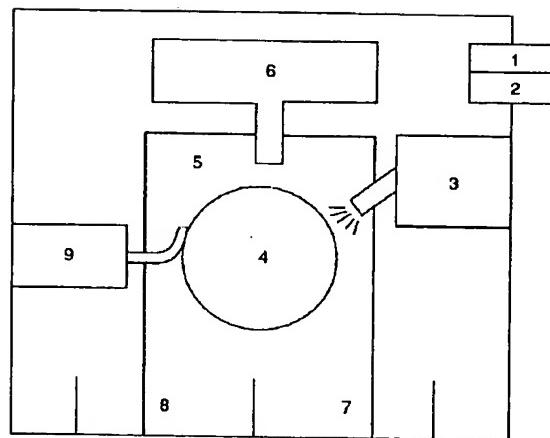
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の静電分離に用いる装置を示す図である。

【符号の説明】

- 1 排気装置
- 2 ガス導入装置
- 3 電子ビームまたはコロナ放電装置
- 4 回転ドラム
- 5 制御装置
- 6 試料室
- 7 分離試料受け入れ室1
- 8 分離試料受け入れ室2
- 9 試料落とし

【図1】



- 1.排気装置
- 2.ガス導入装置
- 3.電子ビームまたはコロナ放電装置
- 4.回転ドラム
- 5.可動部分の制御装置
- 6.試料室
- 7.分離試料受け入れ室1
- 8.分離試料受け入れ室2
- 9.試料落とし

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
D 0 1 F 9/127

識別記号 庁内整理番号
F I
D 0 1 F 9/127

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.